

PCT

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C07D 251/60</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/38852</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. August 1999 (05.08.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00353</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BG, BR, BY, CA, CN, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KP, KR, KZ, LT, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>	
<p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Januar 1999 (20.01.99)</p>		<p>(30) Prioritätsdaten: A 159/98 30. Januar 1998 (30.01.98) AT</p>	
<p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).</p>		<p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): COUFAL, Gerhard [AT/AT]; Burgerstrasse 35, A-4060 Leonding (AT).</p>	
<p>(74) Anwalt: KUNZ, Ekkehard; Agrolinz Melamin GmbH, St.Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).</p>		<p>(54) Title: METHOD FOR COOLING MELAMINE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABKÜHLEN VON MELAMIN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method for cooling liquid melamine by mixing solid melamine with solid inert substances or with a mixture of solid melamine and solid inert substances.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zum Abkühlen von flüssigem Melamin durch Vermischen mit festem Melamin oder mit festen Inertstoffen oder mit einem Gemisch aus festem Melamin und festen Inertstoffen.</p>	

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Abkühlen von Melamin

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zum Abkühlen von flüssigem Melamin durch Vermischen mit festem Melamin.

Aus der Literatur ist bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Melamin bekannt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A-16, pp 174-179). Alle technisch wesentlichen Verfahren gehen von Harnstoff aus, der entweder bei hohem Druck und nicht katalytisch oder bei niedrigem Druck und unter Verwendung eines Katalysators zu Melamin, Ammoniak und CO₂ umgesetzt wird.

Bei den Niederdruckverfahren fällt gasförmiges Melamin an, bei den Hochdruckverfahren im Wesentlichen flüssiges Melamin. Vorhandenes gasförmiges Melamin wird zusammen mit den Offgasen CO₂ und NH₃ durch eine Harnstoffsenschmelze geleitet, wobei die Offgase gekühlt, das Melamin im Harnstoff gelöst und der Harnstoff erwärmt und dem Reaktor zur Melaminsynthese zugeführt wird. Gasförmiges Melamin wird auch nach dem Hochdruckprozeß von WO95/01345 (Kemira), erzeugt, wobei die zuletzt erhaltene Melaminschmelze verdampft.

Ein großes Problem beim Abkühlen und Verfestigen von flüssigem Melamin besteht darin, daß eine Temperaturdifferenz von über 300 °C durchschritten werden muß, und sich dabei Nebenprodukte bilden können. Eine gängige Methode zur Abkühlung ist das Abschrecken ("quenching") mit Wasser oder mit Wasserdampf, wobei meist umkristallisiert werden muß, um die verschiedenen Nebenprodukte zu entfernen. Wird mit Gas, etwa mit gasförmigem Ammoniak gequencht, müssen sehr große Mengen an Gas eingesetzt und im Kreislauf geführt werden. Wird mit flüssigem Ammoniak, etwa nach US-4,565,867 gequencht, wird zwar die Verdampfungswärme des Ammoniaks zur Kühlung ausgenutzt, es müssen jedoch ebenfalls große Gasmengen im Kreislauf geführt und immer wieder komprimiert werden.

Unerwarteterweise konnte nun ein einfaches Verfahren gefunden werden, bei dem die Bildung von Nebenprodukten hintangehalten wird, und bei dem keine großen Gasmengen im Kreislauf geführt und wieder verdichtet werden müssen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Abkühlen von flüssigem Melamin durch Vermischen mit festem Melamin oder mit festen Inertstoffen oder mit einem Gemisch aus festem Melamin und festen Inertstoffen.

Als feste Inertstoffe kommen bevorzugt Metall- oder Glaspartikel in Frage, beispielsweise Kugeln oder Stäbchen aus Stahl, insbesondere Edelstahl, Stahl- oder Titanlegierungen. Es ist auch möglich zusätzlich durch Zufuhr von kaltem flüssigem oder gasförmigem NH_3 bzw. durch zusätzliche Kühlelemente und Wärmetauscher zu kühlen.

Zur Vermischung des flüssigen Melamins mit festem Melamin kann sowohl festes Melamin in flüssiges Melamin als auch flüssiges Melamin in festes Melamin eingebracht werden, oder die Reaktionspartner treffen in einem Entspannungs- und Abschreckungsgefäß ("Quencher") aufeinander. Dabei ist es bevorzugt, wenn das flüssige Melamin beim Vermischen entspannt wird. Es erweist sich als vorteilhaft, während des Vermischens zusätzliches NH_3 zuzuführen. Die Abkühlung des Melamins erfolgt bevorzugt bis unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin.

Das abzukühlende flüssige Melamin steht unter einem gewissen Ammoniak-Druck, etwa von 1 bis 1000 bar. Da flüssiges Melamin in Abhängigkeit von Druck und Temperatur Nebenprodukte wie z.B. Melam, Melem, Melon, Ureidomelamin, Ammelyn oder Ammelid enthält, bzw. zur Abspaltung von NH_3 neigt, liegt es vorzugsweise unter Ammoniak-Druck vor. Je höher dieser Ammoniak-Druck ist, umso geringer ist der Gehalt an Nebenprodukten. Je nach durchgeführten Melamin-Herstellungsverfahren liegt das zu kühlende flüssige Melamin vorteilhafterweise unter einem Ammoniak-Druck von etwa 40 bis 1000 bar, bevorzugt von etwa 40 bis 400 bar, besonders bevorzugt unter einem Druck von etwa 60 bis 300 bar vor.

Das Abkühlen von flüssigem Melamin kann beispielsweise so erfolgen, daß festes Melamin in flüssiges Melamin, das unter einem bestimmten Ammoniak-Druck steht, eingebracht wird. Das feste Melamin erwärmt sich beim Einbringen und Mischen mit der Schmelze, während die Schmelze sich abkühlt. Der Ammoniak-Druck unter dem sich die Schmelze befindet, kann dabei gleichbleiben, erhöht werden, oder vermindert werden. Bevorzugt wird er in einem kontinuierlichen Verfahren etwa gleichbleiben.

Die Temperatur der Schmelze, bzw. der entstandenen Mischung kann dabei gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von zusätzlicher Kühlung bis unterhalb des Festpunktes von Melamin abgesenkt werden, sodaß auf schonende Weise reines und festes Melamin entsteht. Gegebenenfalls verweilt das gebildete feste Melamin noch eine bestimmte Zeit unter Ammoniakdruck, anschließend wird entspannt.

Es ist aber auch möglich, die Temperatur des abzukühlenden flüssigen Melamins nur bis zu oder bis knapp oberhalb des vom jeweiligen Ammoniak-Druck abhängigen Festpunktes des Melamins zu senken, wobei es möglich ist, dem festen Melamin auch Ammoniak, etwa in flüssigem, gasförmigen oder überkritischem Zustand beizufügen, um das flüssige Melamin, das bei niedrigerer Temperatur mehr Ammoniak aufnehmen kann, mit Ammoniak zu sättigen. Diese Vorgangsweise kann beispielsweise auch dann verwendet werden, wenn die flüssige, mit NH_3 gesättigte Melaminschmelze anschließend etwa gemäß WO 97/20826 entspannt und verfestigt werden soll.

Die bevorzugte Möglichkeit zur Abkühlung von flüssigem Melamin mit festem Melamin besteht darin, es bis unterhalb des Festpunktes zu kühlen.

Dabei ist es möglich, die Mischungspartner unter Beibehaltung des vorhandenen Druckes, mit nachfolgender Druckerhöhung oder unter Druckverminderung zu mischen. Bevorzugt erfolgt die Mischung unter Druckverminderung.

Es ist möglich, festes Melamin in flüssiges Melamin oder flüssiges in festes Melamin einzutragen, oder beide Mischungspartner gleichzeitig in einen Quencher einzutragen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird festes Melamin in einem Behälter vorgelegt und flüssiges Melamin eingetragen, bevorzugt unter Druckverminderung. Besonders bevorzugt ist es, das Vermischen in einem Wirbelbett durchzuführen.

Zu Beginn der Reaktion wird festes Melamin oder artfremdes Material in Form von festen Inertstoffen oder ein Gemisch aus festem Melamin und festen Inertstoffen in den Wirbelschichtreaktor eingetragen und zum Aufbau des Wirbelbettes verwendet. Als feste Inerstoffe werden bevorzugt Wirbelkörper aus Metallen oder Glas, beispielsweise Kugeln oder Stäbchen aus Stahl, insbesondere Edelstahl, Stahl- oder Titanlegierungen eingesetzt. Das Wirbelbett wird mit einem Gas, bevorzugt mit Ammoniak, aufrechterhalten. Die Temperatur im Wirbelschichtreaktor liegt unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin. Flüssiges Melamin wird eingedüst. Das fein verteilte, flüssige Melamin bildet eine Schicht über den festen Melamin- oder Inertstoffpartikeln, lässt diese wachsen und wird fest. Durch die Bewegung und Reibung der Partikel im Wirbelbett wird laufend Melamin von den Partikeln abgerieben bzw. abgeschlagen. Die größeren und damit schwereren Melaminteilchen werden etwa mit Hilfe eines Zylkons ausgetragen, sobald sie eine bestimmte gewünschte Korngröße erreicht haben. Einerseits kann festes kaltes Melamin zu einem geringeren Anteil laufend zugeführt werden, damit sich an ihm das flüssige Melamin abscheiden und verfestigen kann, andererseits bilden sich je nach Ausführungsart des Wirbelschichtreaktors und je nach den in der Wirbelschicht herrschenden sonstigen Bedingungen bereits im Gasraum feste Melaminpartikel, die als Kristallisationskeime dienen und sich mit flüssigem Melamin überziehen, das dann ebenfalls erstarrt. In diesem Fall muß kein oder fast kein festes Melamin von außen zugeführt werden.

Die Kühlung der festen Melamin- und Inertstoffpartikel im Wirbelbett und damit die Einstellung der gewünschten Temperatur im Wirbelbett kann auf mehrfache Weise erfolgen, beispielsweise durch eingebaute Kühlelemente, durch Zufuhr von festem kaltem Melamin, durch gegebenenfalls ausgeschleuste und nach externer Kühlung wieder in das Wirbelbett rückgeführte Inertpartikel, durch Zufuhr von kaltem flüssigem oder gasförmigem NH_3 , durch die Temperatur und Menge des Gasstromes, mit

dem die Wirbelschicht aufrechterhalten wird, und durch die Verdampfungsenthalpie des im flüssigen Melamin enthaltenen Ammoniaks.

Ein Teil dieses Ammoniaks wird, zur Kühlung und zur Aufrechterhaltung des Wirbelbettes, im Kreislauf geführt. Das Ammoniak wird bevorzugterweise vor der Rückführung in das Wirbelbett gekühlt und gegebenenfalls verflüssigt. Der andere Teil des freiwerdenden Ammoniaks kann je nach vorhandenem Druck im Wirbelbett gasförmig oder verflüssigt in den Melamin/Harnstoffprozeß rückgeführt werden. Hier zeigt sich ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da kein zusätzliches, nicht aus dem Melamin/Harnstoffprozeß stammendes Gas, bzw. Ammoniak zur Aufrechterhaltung des Wirbelbettes notwendig ist.

Die im Wirbelbett vorhandene und aufrechterhaltene Temperatur kann je nach gewählter Verfahrensweise in einem großen Bereich zwischen Raumtemperatur und bis knapp unterhalb des druckabhängigen Schmelzpunktes von Melamin schwanken. Sie beträgt beispielsweise etwa 100 bis etwa 340°C, bevorzugt etwa 200 bis etwa 340 °C, besonders bevorzugt etwa 280 bis etwa 320°C.

Der im Wirbelschichtreaktor vorhandene Druck kann je nach gewählter Verfahrensweise ebenfalls in einem großen Bereich schwanken. Er kann von zwischen etwas über 1 bar bis knapp unterhalb des Druckes der zu kühlenden Melaminschmelze betragen.

Üblicherweise beträgt der Druck im Wirbelschichtreaktor zwischen etwa 1,5 und etwa 100 bar, bevorzugt zwischen etwa 1,5 bar und 50 bar, besonders bevorzugt zwischen etwa 5 bis 25 bar. Über einem Druck von über etwa 13 bar kann das überschüssige NH₃-Gas leicht verflüssigt und in die Harnstoff- und Melaminsynthese rückgeführt werden.

Der NH₃-Druck über der zu kühlenden Melaminschmelze kann ebenfalls in einem großen Bereich variieren. Häufig liegt er beim Druck der im Reaktor durchgeführten Melaminsynthese. Er kann jedoch wesentlich höher liegen, wenn der Melaminsynthese ein "Aging" nachgeschaltet ist. Der Druck kann demnach bis zu 1000 bar oder bis zu den ökonomisch und materialmäßig sinnvollen und möglichen Grenzen betra-

gen. Beim Eintrag der Melaminschmelze in den Wirbelschichtreaktor wird auf den dort herrschenden Druck entspannt, wobei das flüssige Melamin abgekühlt und verfestigt wird.

Grundsätzlich kann die Temperatur des zu kühlenden flüssigen Melamins in einem großen Bereich variieren. Sie liegt oberhalb des vom jeweiligen Ammoniak-Druck abhängigen Schmelzpunktes von Melamin in einem Bereich bis zu etwa 450 °C, bevorzugt bis zu etwa 370 °C, besonders bevorzugt bis zu etwa 350 °C. Je höher der Ammoniakdruck ist und je niedriger die Temperatur der Melaminschmelze ist, umso mehr Ammoniak ist im Melamin enthalten, und umso niedriger ist der Schmelzpunkt. Bei einem Ammoniakdruck von 300 bar liegt beispielsweise der Schmelzpunkt bei etwa 300 °C, bei 1 bar bei 354°C. Es ist also auch möglich, bei 300°C flüssiges Melamin, genauer gesagt, eine Mischung von flüssigem Melamin mit Ammoniak vorliegen zu haben und zu entspannen, falls der Druck hoch genug ist.

Besonders vorteilhaft ist es, bei einer Temperatur, die nicht wesentlich über dem jeweiligen Schmelzpunkt des Melamins liegt, zu entspannen, und mit dem festen Melamin zu mischen. Diese Abkühlung bis knapp oberhalb des Schmelzpunktes des Melamins erfolgt bevorzugt durch Zufuhr von kaltem flüssigem oder gasförmigem, bzw. von überkritischem Ammoniak. Das im flüssigen Melamin enthaltene Ammoniak trägt beim nachfolgenden Entspannen ebenfalls zur Abkühlung bei und wirkt der beim Erstarren des Melamins freiwerdenden Schmelzenthalpie entgegen.

Falls festes Melamin zugeführt wird, kann die Temperatur des festen Melamins bei jedem beliebigen Wert unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin liegen, wobei eine größere Temperaturdifferenz zwischen festem und zu kühlendem, flüssigem Melamin einen größeren Kühlleffekt hat. Vorteilhafterweise können anfallende Melamin-Feinanteile in den Wirbelschichtreaktor rückgeführt werden, und dienen dort als Kristallisationskeime.

Eine weitere Möglichkeit der Temperatursteuerung besteht im Eindüsen von flüssigem Ammoniak.

Die Temperatur des auszutragenden festen Melamins kann jeden Wert unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin betragen, bevorzugt liegt sie unterhalb von etwa

320°C, besonders bevorzugt unterhalb von etwa 300°C. Das feste Melamin, das gewünschtenfalls noch einer Wärmebehandlung unter Ammoniak-Druck (Tempern) unterzogen werden kann, wird dann auf beliebige Weise weiter entspannt und bis auf Raumtemperatur gekühlt. Beim Tempern wird das bereits feste Melamin unterhalb des vom jeweiligen Ammoniak-Druck abhängigen Schmelzpunktes verweilen gelassen, beispielsweise für etwa 1 min bis 20 h, unter einem Ammoniak-Druck von etwa 5 bis 1000 bar bei einer Temperatur von etwa 100 °C, bevorzugt von etwa 200 °C, bis unterhalb des vom jeweiligen Ammoniak-Druck abhängigen Schmelzpunktes.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt im Anschluß an eine Melaminsynthese aus Harnstoff, besonders bevorzugt im Anschluß an eine Melaminsynthese unter Druck, durchgeführt.

Beispiel:

In einer Pilotanlage wurde das vom Reaktor einer Produktionsanlage abgezogene Melamin von den Reaktionsgasen (Offgasen) CO_2/NH_3 in einem Separator getrennt, in einem nachgeschalteten Reaktionsgefäß mit 100 kg Ammoniak/h bei einem Druck von 100 bar gestripppt und dann in einen Agingbehälter geleitet. Bei einem NH_3 -Druck von 250 bar und einer Temperatur von 330 °C wurde die Melaminschmelze mit NH_3 gesättigt und eine Stunde verweilen gelassen. Vom Agingbehälter wurden dann ca. 11 kg Melaminschmelze/h in ein Melaminwirbelbett gesprührt. Das Wirbelbett wurde mit NH_3 -Gas aufrechterhalten und bei einem Druck von 25 bar und einer Temperatur von 300 °C betrieben. Festes Melamin wurde ausgeschleust, entspannt und auf Raumtemperatur gekühlt:

Reinheit: 99,8 Gew.% Melamin.

Ansprüche

1. Verfahren zum Abkühlen von flüssigem Melamin durch Vermischen mit festem Melamin oder mit festen Inertstoffen oder mit einem Gemisch aus festem Melamin und festen Inertstoffen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin unter einem NH_3 -Druck von 1 – 1000 bar steht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während des Vermischens NH_3 zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abkühlen bis unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin beim Vermischen entspannt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin vor dem Abkühlen mit NH_3 gesättigt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin beim Vermischen entspannt und bis unterhalb des Schmelzpunktes vom Melamin abgekühlt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Inertstoffe aus Metall- oder Glaspartikeln bestehen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen in einem Wirbelbett erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Wirbelbett etwa 100 bis etwa 340 °C beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Wirbelbett etwa 1,5 bis etwa 100 bar beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett aus festem Melamin aufgebaut ist.
13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett aus festem Melamin und festen Inertstoffen aufgebaut ist.
14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett mit einem Gas, bevorzugt mit Ammoniak aufrechterhalten wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin bis unterhalb des Schmelzpunktes abgekühlt und anschließend für etwa 1 min bis 20 h unter einem Ammoniak-Druck von etwa 5 bis 1000 bar bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis unterhalb des Schmelzpunktes verweilen gelassen wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es im Anschluß an eine unter Druck durchgeführte Melaminsynthese aus Harnstoff durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 90 0353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D251/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 565 867 A (THOMAS ROGER E ET AL) 21 January 1986 see claim 1 -----	1
A	WO 95 01345 A (KEMIRA OY ;TURUNEN ILKKA (FI); OINAS PEKKA (FI)) 12 January 1995 see abstract -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 1999

Date of mailing of the international search report

04/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jong, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95 353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4565867	A 21-01-1986	AT 393124	B	26-08-1991
		AT 2185	A	15-01-1991
		AU 568469	B	24-12-1987
		AU 3737685	A	18-07-1985
		BR 8500032	A	13-08-1985
		CA 1220476	A	14-04-1987
		DE 3500188	A	18-07-1985
		DE 3546893	C	26-10-1995
		EG 16900	A	30-10-1990
		FR 2557876	A	12-07-1985
		GB 2152505	A, B	07-08-1985
		IE 57911	B	19-05-1993
		JP 2757163	B	25-05-1998
		JP 9025271	A	28-01-1997
		JP 60208970	A	21-10-1985
		NL 8403843	A	01-08-1985
		NO 176795	B	20-02-1995
WO 9501345	A 12-01-1995	FI 933033	A	02-01-1995
		EP 0706519	A	17-04-1996
		JP 8512042	T	17-12-1996
		US 5731437	A	24-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I - nationale Bezeichnen
PCT/EP 0353

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D251/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 565 867 A (THOMAS ROGER E ET AL) 21. Januar 1986 siehe Anspruch 1 ---	1
A	WO 95 01345 A (KEMIRA OY ;TURUNEN ILKKA (FI); OINAS PEKKA (FI)) 12. Januar 1995 siehe Zusammenfassung -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. Mai 1999

04/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jong, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Anmeldzeichen
PCT/EP 95 00353

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4565867	21-01-1986	AT	393124 B	26-08-1991
		AT	2185 A	15-01-1991
		AU	568469 B	24-12-1987
		AU	3737685 A	18-07-1985
		BR	8500032 A	13-08-1985
		CA	1220476 A	14-04-1987
		DE	3500188 A	18-07-1985
		DE	3546893 C	26-10-1995
		EG	16900 A	30-10-1990
		FR	2557876 A	12-07-1985
		GB	2152505 A, B	07-08-1985
		IE	57911 B	19-05-1993
		JP	2757163 B	25-05-1998
		JP	9025271 A	28-01-1997
		JP	60208970 A	21-10-1985
		NL	8403843 A	01-08-1985
		NO	176795 B	20-02-1995
-----	-----	-----	-----	-----
WO 9501345	12-01-1995	FI	933033 A	02-01-1995
		EP	0706519 A	17-04-1996
		JP	8512042 T	17-12-1996
		US	5731437 A	24-03-1998
-----	-----	-----	-----	-----